

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-207403**  
(43)Date of publication of application : **13.09.1986**

---

(51)Int.CI.

C08F 10/00  
C08F 4/64

---

(21)Application number : **60-049168**

(71)Applicant : **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(22)Date of filing : **12.03.1985**

(72)Inventor : **SASAKI KENSEI  
KUJIRA TOSHIO  
ITO AKIRA**

---

**(54) POLYMERIZATION OF OLEFIN**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To produce a highly stereoregular polymer in high efficiency with a high catalytic activity, by polymerizing ethylene or an  $\alpha$ -olefin by using a catalyst comprising a supported Ti component, and organoaluminum compound and an electron-donating compound.

**CONSTITUTION:** Ethylene or an  $\alpha$ -olefin is polymerized by using a catalyst comprising a solid reaction product (A) obtained by reacting an organo-magnesium compound (1) of the formula: MgR<sub>2</sub> (wherein R is a 1W20C alkyl, alkenyl or the like) with an active hydrogen compound (2) such as a 1W20C aliphatic, alicyclic or aromatic alcohol or thioalcohol or a 6W20C phenol or thiophenol in the presence of a halohydrocarbon (3) which cannot halogenate said organomagnesium compound (1) and reacting the reaction product with a Ti-halogen bond-containing titanium halide compound (4) and an electron-donating compound (5), an organoaluminum compound (B) and an electron-donating compound (C).

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-207403

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 F 10/00  
4/64

識別記号

101

庁内整理番号

7167-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 オレフィンの重合方法

⑮ 特 願 昭60-49168

⑯ 出 願 昭60(1985)3月12日

⑰ 発明者 佐々木 建世 高石市綾園2-2-23

⑱ 発明者 鯨 稔 夫 高石市西取石3-9-5-526

⑲ 発明者 伊 藤 昭 高石市加茂3-7-1

⑳ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明細書

## 1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

## 2. 特許請求の範囲

(A)(1) 一般式  $MgR_2$  (式中 R は炭素数 1~20 を有するアルキル、アルケニル、シクロアルキルおよびアリール基を示す) で示される有機マグネシウム化合物と

(2) 炭素数 1~20 の脂肪族、脂環族又は芳香族のアルコール、チオアルコール又は炭素数 6~20 のフェノール、チオフェノール又はシラノールより選ばれた活性水素化合物とを

(3) (1)で示される有機マグネシウム化合物をハロゲン化する能力の無いハロゲン化炭化水素の共存下で反応させ、次いで

(4) 少くとも 1 つの Ti-ハロゲン結合を有するハロゲン化チタン化合物

(5) 電子供与性化合物とを反応して得られる固体反応生成物

## (B) 有機アルミニウム化合物

## (C) 電子供与性化合物

より成る成分を触媒とすることを特徴とするエチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明はエチレン又は  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合に関し、さらに詳細には新規な担体型チタン成分と有機アルミニウム化合物、さらに電子供与性化合物より成る触媒を用いてエチレン、または  $\alpha$ -オレフィンを重合または共重合する方法に関するものである。

## 従来の技術

近年、チーグラー・ナッタ触媒の活性を高める方法が開発され、例えば特開昭50-126590の方法ではハロゲン化マグネシウムと有機酸エステルを共粉砕して得られた組成物を四塩化チタンと反応して得られた担体型チタン成分と有機アルミニウム化合物及び有機酸エ斯特ルより成る触媒が提案されているが活性及び生成ポリマーの結晶性

は未だ充分であるとはいえない。この活性及び／または生成ポリマーの結晶性を改良する方法として上記塩化マグネシウムを共粉砕する工程で種々の化合物を添加する方法も多數提案されているがそれでもまだ不充分であってその改良が望まれている。

また高活性触媒の製造方法の例として特開昭55-58207、特開昭57-63311で示されるように有機マグネシウムをハロゲン化して生成した塩化マグネシウムを担体とする方法も知られているが触媒の性能は充分でない。

#### 発明の目的

本発明の目的は高活性で、高立体規則性ポリマーを高い効率で製造しうるエチレン又は $\alpha$ -オレフィンの重合方法を提供するものである。

#### 問題点を解決するための手段

本願発明は、

(A) (1) 一般式  $MgR_2$  (式中 R は炭素数 1~20 を有するアルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリール基を示す) で示される有機マグネシウム

ネシウム、ジエチルマグネシウム、エチル- $\alpha$ -ブチルマグネシウム、 $\alpha$ -ブチル- $\omega$ クチルマグネシウム、ジベンジルマグネシウム、ジ-sec-ブチルマグネシウムなどがあげられる。

これらの有機マグネシウム化合物はそれ自体で用いることもできるが、エーテルまたはアミン類との錯体、あるいは、例えば Al、Zn、B、Si のような元素の有機金属化合物との錯体、またはアルミニウムアルコラートのような金属アルコラートとの錯体の形態で使用することもできる。とくに一般式  $MgR_2 \cdot nAlR'_3$  (式中 n は 0.01~2.5 であることが好ましく、R、R' は炭素数 1~20、とくに 1~12 を有する炭化水素基である) で示される錯体が好ましい。

(2) 成分として用いられる活性水素化合物としてはアルコール類としてエチルアルコール、iso-ブロバノール、ローブタノール、2-エチル-ヘキサノール、ローデカノール、フェノール類としてはフェノール、4- $t$ -ブチルフェノール、ロークレゾール、チオアルコール類としてはエチルチ

#### ム化合物と

(2) 炭素数 1~20 の脂肪族、脂環族又は芳香族のアルコール、チオアルコール又は炭素数 6~20 のフェノール、チオフェノール又はシラノールより選ばれた活性水素化合物とを

(3) (1) で示される有機マグネシウム化合物をハロゲン化する能力の無いハロゲン化炭化水素の共存下で反応させ、次いで

(4) 少くとも 1 つの Ti-ハロゲン結合を有するハロゲン化チタン化合物

とを反応して得られる固体反応生成物

#### ④ 有機アルミニウム化合物および

#### ⑤ 電子供与性化合物

より成る成分を触媒として用いてエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンを重合、または共重合する方法である。

本願発明の方法で用いられる (1) 一般式  $MgR_2$  (式中 R は炭素数 1~20 を有するアルキル、アルケニル、シクロアルキル又はアリール基を示す) で示される化合物は例えば、ジ- $\alpha$ -ブチルマグ

オール、 $\alpha$ -ブチルチオール、チオフェノール類としてはチオフェノール、シラノール類としてはトリメチルシラノール、トリフェニルシラノールなどが例示される。

(2) で示されるハロゲン化炭化水素は処理条件で (1) 式で示される有機マグネシウム化合物をハロゲン化する能力の実質的に無いハロゲン化炭化水素が用いられ、例えば $\alpha$ -ブチルクロライド、ローベキシルクロライドなどが例示される。この場合には (1)、(2) 成分を混合しても実質的に沈殿は生成しない。

一方、四塩化炭素のように (1) 式で示す有機マグネシウム化合物をハロゲン化する能力のあるハロゲン化炭化水素を用いた場合には、塩化マグネシウムと思われる沈殿が生成し本願発明とは全く様相を異にし、また触媒性能が本発明と比べると著しく劣る。

(4) 成分として用いられるハロゲン化チタンとしては一般式  $Ti(OR)_4X_2$  (但し、R は炭素数 1~20 の炭化水素残基又はシリル基、X はハロゲン原子

を、 $\ell$ は0≤ $\ell$ <4で表わされる数を示す)で表わされるチタン化合物で例えば四塩化チタン、四  
氧化チタン、四水化チタン、メトキシトリクロロ  
チタン、エトキシトリクロロチタン、ブトキシ  
トリクロロチタン、ジメトキシジクロロチタン、ト  
リエトキシクロロチタン、トリメチルシリキシチ  
タントリクロライドなどでこれらの中では四塩化  
チタンが特に好ましい。

また  $TiCl_4$  のような3価のチタン化合物も使用  
できるがこの場合はエーテルのような電子供与体  
化合物と錯化して液状として用いることが好まし  
い。

(ii)成分として用いられる電子供与性化合物として  
はO、N、P、Sなどを含む化合物が用いられ、エー  
テル類、アミン類、ニトリル類、有機酸エステル、  
酸無水物アルコキシラン類等が用いられ、例え  
ば安息香酸エチル、トルイル酸メチル、トルイル  
酸エチル、フタル酸イソブチル、テトラエトキシ  
シラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニル  
トリエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、

ニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムハイ  
ドライドなどがあげられる。

また  $(C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Al$   
 $NAl(C_2H_5)$ など酸素原子や窒素原子を介して2  
 $\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ 個以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム  
化合物、 $LiAl(C_2H_5)_4$ なども用いられる。

これらの中ではトリアルキルアルミニウムまたは  
トリアルキルアルミニウムとアルキルアルミニ  
ウムハライドとの混合物を用いる方法が好ましい。

本発明の方法で(i)成分と(ii)成分の使用割合は広  
範囲に変えることができるが、一般に(i)成分中に  
含まれるチタン 0.001グラム原子当り(ii)成分 1~  
500ミリモル、好ましくは3~300ミリモルの  
範囲である。ii)成分は重合開始時に全量加えても  
良いが、重合途中で少量づつ間歇的または連続的  
に追加するほうが重合活性の低下が少なくて好  
ましい。また多槽連続重合の場合には各槽、又は  
一部の槽に分けて添加するほうが好ましい。

本発明の方法で用いる(ii)成分である電子供与性  
化合物としては前述の(i)成分製造の際に用いる(i)

ジエチルジイソブチルマロネート、無水マレイン  
酸などがあげられる。

本発明の方法で用いられる(iii)成分である有機アル  
ミニウム化合物としては少くとも分子内に1個  
のAL-C素結合を有する化合物が利用でき、例え  
ば一般式

$R^1Al(OR^2)_nHgXq$  (ただし  $R^1$  及び  $R^2$  は炭素数1~  
12個の炭化水素基、Xはハログン原子を、mは  
0≤m≤3、nは0≤n≤3、pは0≤p≤3、  
qは0≤q≤3であり、 $m+n+p+q=3$ である)で示される有機アルミニウム化合物が用いられる。  
上記一般式で示された化合物を例示すると、  
トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、  
トリイソブチルアルミニウム、トリイソプロ  
ピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキ  
シド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイン  
ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニ  
ウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオ  
ダイド、ジエチルアルミニウムフロライド、エチ  
ルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニ

の成分と同じ化合物が用いられる。またこれらの  
電子供与体を2種以上併用しても良い。

(ii)成分の使用量は、(iii)成分の使用量(i)成分の使  
用量及びTi含有率、重合温度などの重合条件によ  
って異なるが、一般的には(ii)成分として用いられる  
有機アルミニウム化合物 1モル当たり 5モル以下、  
好ましくは2モル以下、さらに好ましくは1モル  
以下である。

(ii)成分の添加方法は重合開始時に全量加えても  
重合の途中で間歇的にまたは連続的に加えても良  
い。

また、多槽連続重合の場合には各槽に任意の割  
合で加えても良い。

本発明の方法はエチレン、または一般式  $R-CH$   
 $=CH_2$  (ただし、Rは炭素数1~10の炭化水素残  
基を示す)で示されるα-オレフィンの重合、また  
は共重合に利用され、α-オレフィンの例とし  
てはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4  
-メチル、ベンテン-1、オクテン-1などがあ  
げられる。共重合方法についてはランダム共重合

やブロック共重合など任意な方法、任意な割合で共重合することができ、共重合の際はジエン類と更に共重合することもできる。

本発明の方法による重合反応は従来の当該技術に於て通常行なわれる方法、及び条件が採用できる。その際の重合温度は20~300°C、好ましくは40~250°C、重合圧力は1~200kg/cm<sup>3</sup>abs、好ましくは1~100kg/cm<sup>3</sup>absの範囲である。

重合反応は一般に脂肪族、脂環族、芳香族の炭化水素類、またはそれらの混合物を分散剤、または溶媒とするスラリー法または溶液法で重合することができ、炭化水素類としてはプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、灯油、ベンゼン、トルエンなどが一般的である。

また、液状モノマー自身を分散剤、または溶媒として用いる塊状重合法、及び溶媒が実質的に存在しない条件、すなわち、ガス状モノマーと触媒とを接触するいわゆる気相重合法で行なうこともでき、また回分法、半連続法、連続法の何れの態

静置後上澄液を除き、四塩化チタン100mLを加えて1時間反応したのち、n-ヘプタン200mLで7回洗浄を行ない本願発明の(A)成分を得た。この(A)成分スラリーの一部を取り減圧乾燥して分析したところTi含有率は2.5wt%であった。

窒素置換した6L SUSオートクレーブにn-ヘプタン50mL、前記の(A)成分0.02g、トリエチルアルミニウム0.08mL、ジエチルアルミニウムモノクロライド0.17mL、トルイル酸メチル0.06mLを窒素気流中で装入した。オートクレーブの気相をプロピレンで置換ののち、液化プロピレン25mL、水素15N<sub>2</sub>を加えた。

オートクレーブを加熱して10分後にオートクレーブの内温を75°Cまで昇温し、同温度で3時間重合を行なった。

重合終了後未反応のプロピレンをバージし、内容物を取出し60°Cで24時間乾燥してポリプロピレンパウダー705gを得た。

得られたポリプロピレンの極限粘度数1.67dL/g(135°C、テトラリン)、沸とうn-ヘプタン抽

査においても行なうことができる。

さらに重合を温度、水素濃度の異なる2段以上の条件に分けて行なうこと、塊状重合と気相重合の組合せなど2つ以上の重合方法を組合することも可能である。

本発明の方法に於て生成するポリマーの分子量は反応様式、触媒系、重合条件によって変化するが、必要に応じて水素、ハロゲン化アルキル、ジアルキル亜鉛などの添加によって制御することもできる。

#### 実施例1

300mL丸底フラスコにn-ブチルクロライド100mL、Et-BuMg・0.03AEt<sub>2</sub>5.0mMを窒素雰囲気下で加える。この混合物は無色透明である。

次に滴下ロートからエチルアルコール200mM及びn-ブチルクロライド50mLの混合物を室温で15分かかって滴下したところ沈澱が生成した。上澄液を除去したのち四塩化チタン100mL、安息香酸エチル0.30mLを加えて100°Cで1時間反応させた。

出残95.8%（以下IIと略記する）、かさ比重0.35g/mLであった。

本重合反応でのポリプロピレンの取得量は23.5kg/F-cat、1022kg/Tiであった。

#### 実施例2

実施例1の方法に於て(A)成分調製時に安息香酸エチルに代えてフタル酸ジイソブチル1.5mLを用いた以外は全く同様にしてTi含有率3.38wt%の(A)成分を得た。

得られた(A)成分0.02g、トリエチルアルミニウム0.08mL(0.58mM)、フェニルトリメトキシシラン0.03mL(0.16mM)を触媒成分として実施例1と全く同じ重合をくり返した。得られた結果を表に示す。

#### 比較例1~2

実施例2の方法に於てn-ブチルクロライドに代えてn-ヘプタン又はトルエンを用いた以外は全く同様に(A)成分の調製、及び重合をくり返した。実験結果によると比較例1~2は実施例2と比べると活性及びIIが非常に低く、実施例における

(A)(2)成分の使用がきわめて有効であることが明らかである。

#### 比較例 3

300 ml丸底フラスコに四塩化炭素100mlを入れ窒素雰囲気下で  $\text{Et}(\text{n}-\text{Bu})\text{Mg} \cdot 0.03\text{AlEt}_2$ , 50 mM (20% n-ヘプタン溶液)を室温で15分間かぶって滴下した。この際、反応物は淡褐色の沈殿が生成し実施例1とは全く様相が異なっていた。

さらにエチルアルコールとの反応以降は実施例2と同様に行ない(A)成分を得た。この(A)成分を用いて実施例2の条件で重合を行なった結果を表に示す。

この場合も実施例2と比べると活性、IIとも低く本発明の効果が明らかに示された。

表. 重合結果

実験番号	有機Mg化合物 とエタノールとの 反応の目録	收率 (%)	活性		重合量 $I_p / I_{p-0.01}$	活性 $I_p / I_{p-0.01}$ $\times 10^4$	粘度数 (dl/g)	全II (g)	かさ 比値 (g/cm <sup>3</sup> )
			Ar	$I_p / I_{p-0.01}$					
実施例2	n-ブチルクロライド	94.8	1.5.8	47.2	144.5	1.4.8	91.3	0.37	
比較例1	n-ヘプタン	1.5.5	2.6	7.8	19.2	1.3.7	88.3	0.23	
・ 2	トルエン	1.7.0	2.8	8.5	8.1	1.5.0	87.5	0.25	
・ 3	四塩化炭素	31.0	5.2	1.6.5	5.6.4	1.5.1	87.9	0.21	

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成5年(1993)5月7日

【公開番号】特開昭61-207403

【公開日】昭和61年(1986)9月13日

【年通号数】公開特許公報61-2075

【出願番号】特願昭60-49168

【国際特許分類第5版】

C08F 10/00

4/654 MFG 9053-4J

手続補正書(自免)

平成4年2月17日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第49168号

2. 発明の名称

オレフィンの重合方法  
~~重合溶剤の精製方法~~

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名称(312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢村治夫

電話 03-3592-4394

4. 補正により増加する発明の数 零

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1)明細書第6頁第5~11行目に記載「(3)で示されるハロゲン···生成しない。」をつぎの文言に訂正する。

「(1)成分として用いられる有機マグネシウム化合物と(2)成分として用いられる活性水素化合物との添加割合は、該反応により得られた反応物が実質的に還元能を有しない割合を選ぶことが好ましい。つまり有機マグネシウム化合物のMg原子1グラム当たり活性水素化合物を2モル以上、特に好ましくは2~10モル添加される。」

「(3)で示されるハロゲン化炭化水素は処理条件で(1)式で示される有機マグネシウム化合物をハロゲン化する能力の実質的に無いハロゲン化炭化水素が用いられる。ハロゲン化能力の実質的に無いハロゲン化炭化水素とは、(1)、(2)成分を混合しても、マグネシウム1モル原子当たり0.5モル以下、好ましくは0.1モル以下しかハロゲン化せず実質的に沈殿を生成しないものを示す。」

「このようなハロゲン化炭化水素としては、塩化n-ブチル、塩化n-ヘキシル、塩化n-オクチル、1,2-ジクロルエタン、塩化メチレン、塩化sec-ブチル、クロルベンゼン、プロムベンゼン、ヨードベンゼンなどを例示できる。」

(2)明細書第6頁第17行目の記載「しく劣る。」の  
あとに行を変え次の文言を加える。

「ハロゲン化する能力の実質的に無いハロゲン化  
炭化水素の使用量については、特に限定はないが  
有機マグネシウム化合物1グラム当り1~10000g  
、特に1~1000gが好ましい。また、反応温度に  
ついても特に限定はないが-70~300℃、好まし  
くは-50~200℃である。」